



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108026117 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201680041394.2

(22)申请日 2016.10.17

(30)优先权数据

10-2016-0022910 2016.02.26 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2016/011651 2016.10.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/146340 KO 2017.08.31

(71)申请人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

(72)发明人 金石元 金世贤 金泰亨 金坪杞

崔硕祚 曹东铉

(74)专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225

代理人 严彩霞 李雪芹

(51)Int.Cl.

C07F 9/09(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08L 101/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

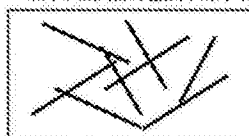
(54)发明名称

碳复合材料及其制造方法

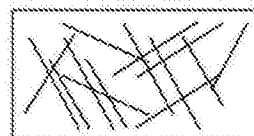
(57)摘要

本发明涉及碳复合材料及其制造方法,其中所述碳复合材料通过在特定条件下包含碳纳米管可使静电分散性均匀,与此同时,可以增强阻燃性,因此可被有效地应用于要求导电性和阻燃性的产品。

碳纤维在聚合物基质中的分布



碳纳米管在聚合物基质中的分布



1. 一种碳复合材料,其包含:
聚合物树脂;
碳纳米管;
玻璃纤维;和
磷酸酯衍生物,
其中所述碳纳米管具有550℃以上的热分解温度。
2. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述聚合物树脂为热塑性树脂。
3. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述聚合物树脂为选自尼龙树脂、聚乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚芳酯树脂和环聚烯烃树脂中的至少一种。
4. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述碳纳米管的平均长度为0.1 μ m至500 μ m。
5. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述碳纳米管的最大长度为1000 μ m。
6. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述碳纳米管的平均直径为0.1nm至100nm。
7. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述碳纳米管的长径比为500至5000,并且根据以下等式1来计算:
[等式1]
长径比 = 长度 (L) / 直径 (D)。
8. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述碳纳米管包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管或它们的组合。
9. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述碳纳米管为刚性无规卷曲的形式。
10. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述磷酸酯衍生物为选自基于磷的、基于氧化磷的以及它们的混合物中的至少一种。
11. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述磷酸酯衍生物为选自三烷基酯、二烷基酯和单烷基酯中的至少一种。
12. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述玻璃纤维的平均长度为1mm至10mm。
13. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述碳复合材料具有1,050kg/cm²以上的拉伸强度。
14. 根据权利要求1所述的碳复合材料,其中,所述碳复合材料具有95℃以上的热变形温度。
15. 根据权利要求1所述的碳复合材料,表面电阻分布的最大值与最小值之比为100以下。
16. 一种用于制造碳复合材料的方法,其包括混合以下各组分的步骤
聚合物树脂;
碳纳米管;
玻璃纤维;和
磷酸酯衍生物,
其中所述碳纳米管具有500至5000的长径比和550℃以上的热分解温度。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述方法进一步包括选自熔融、挤出、成型或它

们的组合的步骤。

18. 一种包含如在权利要求1至15任一项中所述的碳复合材料的模制品。

碳复合材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本申请要求于2016年2月26日提交的韩国专利申请第10-2016-0022910号的优先权的权益,其全部公开内容通过引用并入本文。

[0002] 本发明涉及碳复合材料及其制造方法,特别涉及能够改善诸如静电分散性和阻燃性等物理性质的碳复合材料及其制造方法。

背景技术

[0003] 近年来,随着对智能产品等的需求增加,为了防止产品的损伤和相互干扰,对高导电性的产品和防止静电累积的材料兴趣日益增加。

[0004] 另外,由于实现了产品的小型化、高集成化、高性能化、轻量化,因此对于改善机械性质和电性质的碳复合材料的兴趣日益增加。

[0005] 碳纳米管(CNT),一种碳同位素,具有数纳米至数十纳米的直径,并且具有数百微米至数毫米的长度。1991年由Iijima博士在《自然》杂志上报道以来,由于其优异的热学、电学和物理性质以及高长径比,人们已对其在各种领域进行了研究。这种碳纳米管的固有特性归因于碳的 sp^2 键,并且碳纳米管比铁强,比铝轻,并表现出与金属类似的导电性。根据纳米管的壁的数目,碳纳米管可以分为单壁碳纳米管(SWNT)、双壁碳纳米管(DWNT)和多壁碳纳米管(MWNT),并且根据不对称性/手性,可以分为Z字形、扶手椅和手性结构。

[0006] 碳纳米管可应用于信息通信技术领域中的显示器件、集成存储器件、二次电池和超级电容器、储氢材料、化学传感器、高强度/轻质复合材料、静电消除复合材料和电磁波屏蔽(EMI/RFI屏蔽)材料,并有可能超出现有器件的限制。因此,对其研究仍在继续。

[0007] 在碳材料被用作增强材料的复合材料的情况下,难以充分发挥碳材料的优异性质。

[0008] 以往,为了提高导电性,复合材料通常在具有绝缘性质的聚合物树脂中含有炭黑或碳纤维作为填料。然而,存在部分产生导电性偏差及光泽特性不好的问题,因而存在对于产品外观方面的应用受限的缺点。

[0009] 为了解决上述问题,使用碳纳米管可以改善导电性偏差和光泽特性,但也可能引起阻燃性劣化的问题。

[0010] 因此,需要对复合材料进行研究以便同时改善静电分散性和阻燃性质。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明的一个目的是提供一种能够同时改善静电分散性和阻燃性的碳复合材料。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种制造碳复合材料的方法。

[0014] 技术方案

[0015] 为了解决上述问题,本发明提供了一种碳复合材料,其包含:

[0016] 聚合物树脂;

- [0017] 碳纳米管；
- [0018] 玻璃纤维；和
- [0019] 磷酸酯衍生物，
- [0020] 其中所述碳纳米管具有550℃以上的热分解温度。
- [0021] 根据一个实施方式，所述聚合物树脂可以是热塑性树脂。
- [0022] 所述聚合物树脂可以是选自尼龙树脂、聚乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚芳酯树脂和环聚烯烃树脂中的至少一种。
- [0023] 根据一个实施方式，所述碳纳米管的平均长度可以是0.1μm至500μm。
- [0024] 所述碳纳米管的最大长度可以是1000μm。
- [0025] 所述碳纳米管的平均直径可以是0.1nm至100nm。
- [0026] 根据一个实施方式，所述碳纳米管的长径比为500至5000，并且可以根据以下等式1来计算。
- [0027] [等式1]
- [0028] 长径比 = 长度 (L) / 直径 (D)
- [0029] 根据一个实施方式，所述碳纳米管可以包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管或它们的组合。
- [0030] 根据一个实施方式，所述碳纳米管可以是刚性无规卷曲的形式。
- [0031] 根据一个实施方式，所述磷酸酯衍生物可以是选自基于磷的、基于氧化磷的以及它们的混合物中的至少一种。
- [0032] 所述磷酸酯衍生物可以是选自三烷基酯、二烷基酯和单烷基酯中的至少一种。
- [0033] 根据一个实施方式，所述玻璃纤维的平均长度可以是1mm至10mm。
- [0034] 根据一个实施方式，本发明的碳复合材料可以具有1,050kg/cm²以上的拉伸强度和95℃以上的热变形温度。
- [0035] 此外，表面电阻分布的最大值与最小值之比可以是100以下。
- [0036] 根据本发明的另一方面，提供了一种用于制造碳复合材料的方法，其包括混合以下各组分的步骤
- [0037] 聚合物树脂；
- [0038] 碳纳米管；
- [0039] 玻璃纤维；和
- [0040] 磷酸酯衍生物，
- [0041] 其中所述碳纳米管具有500至5000的长径比和550℃以上的热分解温度。
- [0042] 根据一个实施方式，所述方法可以进一步包括选自熔融、挤出、成型或它们的组合的步骤。
- [0043] 此外，根据一个实施方式，可以提供包含如上所述的碳复合材料的模制品。
- [0044] 在下面的详细描述中描述了本发明实施方式的其他细节。
- [0045] 本发明的效果
- [0046] 根据本发明的碳复合材料可以均匀地分散静电并提高阻燃性，使得所述碳复合材料可以被有效地应用于要求导电性和阻燃性的产品。

附图说明

- [0047] 图1为碳复合材料的示意图。
[0048] 图2为复合材料表面电阻分布的示意图。
[0049] 图3为复合材料的外观照片。

具体实施方式

[0050] 本发明可以进行各种修改并且可包含各种实施方式,在附图中图示并且在说明书中详述具体实施方式。然而,应该理解的是,本发明不旨在限于特定实施方式,而是包括落入本发明的精神和范围内的所有修改、等同和替换。在描述本发明时,如果确定可能模糊本发明的要旨,则相关技术的详细描述将被省略。

[0051] 本文使用的术语“复合材料”可以与“复合物”互换使用,并且可以理解为是指通过组合两种或更多种材料而形成的材料。

[0052] 此外,本文使用的术语“成型”可以与“加工”互换地描述,并且可被理解为通过施加加热或压力而形成期望的形状。

[0053] 近来,碳材料由于其优异的电学和光学性质作为纳米复合物和各种电子材料而引起关注。然而,包括炭黑、碳纤维等的常规材料具有导电性偏差的问题。在使用碳纳米管(CNT)来改善这个问题的情况下,存在的缺点在于,伴随着阻燃性劣化的次生问题。

[0054] 为了解决上述问题,将详细描述根据本发明实施方式的碳复合材料及所述碳复合材料的制造方法。

[0055] 根据本发明的碳复合材料包含:

[0056] 聚合物树脂;

[0057] 碳纳米管;

[0058] 玻璃纤维;和

[0059] 磷酸酯衍生物,

[0060] 其中所述碳纳米管具有550℃以上的热分解温度。

[0061] 通过使用热分解温度为550℃以上的碳纳米管,能够使复合材料的导电性偏差均匀分布,同时提高阻燃性。具体地,通过使用如上所述的具有高热稳定性的碳纳米管来增加耐热性,可以减少阻燃剂的用量。

[0062] 热分解温度为550℃以上的碳纳米管可商购获得,或者可以在800℃以上,例如800℃至1000℃,例如800℃至900℃的合成温度下制造。另外,可以通过(包括但不限于)例如电弧放电、激光烧蚀、热解、火焰合成、化学气相沉积(CVD)、气相生长方法等方法来制造碳纳米管。

[0063] 所述聚合物树脂可以是例如热塑性树脂,并且可以包括例如选自尼龙树脂、聚乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚芳酯树脂和环聚烯烃树脂中的至少一种。

[0064] 所述热塑性树脂的具体实例包括聚碳酸酯树脂;聚丙烯树脂;聚酰胺树脂;芳香族聚酰胺树脂;芳香族聚酯树脂;聚烯烃树脂;聚酯碳酸酯树脂;聚苯醚树脂;聚苯硫醚树脂;聚砜树脂;聚醚砜树脂;聚亚芳基树脂;基于环烯烃的树脂;聚醚酰亚胺树脂;聚缩醛树脂;聚乙烯醇缩醛树脂;聚酮树脂;聚醚酮树脂;聚醚醚酮树脂;聚芳基酮树脂;聚醚腈树脂;液

晶树脂;聚苯并咪唑树脂;聚乙二酰脲树脂;通过聚合或共聚选自芳香族烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和丙烯腈化合物的至少一种乙烯基单体而得到的基于乙烯基的聚合物或共聚物树脂;二烯和芳香族烯基化合物的共聚物树脂;丙烯腈、二烯和芳香族烯基化合物的共聚物树脂;芳香族烯基化合物、二烯、丙烯腈和N-苯基马来酰亚胺的共聚物树脂;丙烯腈、乙烯-二烯-丙烯 (EPDM) 和芳香族烯基化合物的共聚物树脂;聚烯烃;氯乙烯树脂和氯化氯乙烯树脂。这些树脂的具体类型在本领域中公知,并且可以由本领域技术人员适当地选择。

[0065] 所述聚烯烃树脂可以是例如聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯和聚(4-甲基-1-戊烯),以及它们的组合,但不限于此。在一个实施方式中,所述聚烯烃可以选自聚丙烯均聚物(例如无规聚丙烯、全同立构聚丙烯和间规聚丙烯)、聚丙烯共聚物(例如聚丙烯无规共聚物),及它们的混合物。合适的聚丙烯共聚物包括但不限于在选自乙烯、丁-1-烯(即1-丁烯)和己-1-烯(即1-己烯)的共聚单体存在下由丙烯聚合制备的无规共聚物。在这种聚丙烯无规共聚物中,所述共聚单体可以以任何合适的量存在,但通常以高达约10重量%(例如约1重量%至约7重量%,或约1重量%至约4.5重量%)的量存在。

[0066] 所述聚酯树脂可以是均聚酯或聚酯共聚物,其是具有二羧酸骨架的组分和具有二醇骨架的组分的缩聚产物。所述均聚酯的实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸1,4-环己烷二甲醇酯、聚亚乙基二苯醚(polyethylene diphenylate)等。特别地,由于聚对苯二甲酸乙二醇酯廉价,因此其可以广泛地用于各种用途,因而是优选的。如下所示,所述聚酯共聚物可以定义为包含选自具有二羧酸骨架的组分和具有二醇骨架的组分的至少三种或更多种组分的缩聚物。所述具有二羧酸骨架的组分的实例包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、4,4'-磺酰基二苯甲酸(4,4'-diphenylsulfone dicarboxylic acid)、己二酸、癸二酸、二聚酸、环己烷二羧酸及它们的酯衍生物等。所述具有二醇骨架的组分的实例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、二甘醇、聚(亚烷基)二醇、2,2-双(4'-β-羟基乙氧基苯基)丙烷、异山梨酯(isosorbate)、1,4-环己烷二甲醇、螺二醇等。

[0067] 作为所述聚酰胺树脂,可以使用尼龙树脂、尼龙共聚物树脂及它们的混合物。作为所述尼龙树脂,示例性的有由公知的内酰胺类(如ε-己内酰胺、ω-十二内酰胺等)的开环聚合得到的聚酰胺-6(尼龙6);由氨基酸(如氨基己酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸等)得到的尼龙聚合物;可由脂肪族二胺、脂环族二胺或芳香族二胺(如乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,11-十一碳二胺、1,12-十二碳二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基壬六亚甲基二胺(5-methylnonahexamethylenediamine)、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、1,3-双氨基甲基环己烷、1,4-双氨基甲基环己烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-甲基-4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨基丙基)哌嗪、氨基乙基哌啶等)与脂肪族二羧酸、脂环族二羧酸和芳香族二羧酸(如己二酸、癸二酸、壬二酸、对苯二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸等)聚合得到的尼龙聚合物;及它们的共聚物或混合物。所述尼龙共聚物的实例包括聚己内酰胺(尼龙6)和聚癸二酰己二胺(尼龙6,10)的共聚物,聚己内酰胺(尼龙6)和聚己二酰己二胺(尼龙66)的共聚物,聚己内酰胺(尼龙6)和聚十二内酰胺(尼龙12)的共聚

物等。

[0068] 所述聚碳酸酯树脂可以通过使二元酚与光气、卤素甲酸酯、碳酸酯或其组合反应来制备。所述二元酚的具体实例包括氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(也称为“双酚-A”)、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)亚砷、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯基)醚等。它们当中,例如,可以使用2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或1,1-双(4-羟基苯基)环己烷,更具体地,可以使用2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。

[0069] 所述聚碳酸酯树脂可以是由两种或更多种二元酚制备的共聚物的混合物。另外,所述聚碳酸酯树脂可以包括线性聚碳酸酯树脂、支化聚碳酸酯树脂、聚酯碳酸酯共聚物树脂等。

[0070] 所述线性聚碳酸酯树脂的实例包括双酚-A聚碳酸酯树脂等。所述支化聚碳酸酯树脂的实例包括通过使诸如偏苯三酸酐、偏苯三酸等的多官能芳香族化合物与二元酚和碳酸酯反应而制备的那些。基于所述支化聚碳酸酯树脂的总量,所述多官能芳香族化合物的含量可以为0.05摩尔%至2摩尔%。所述聚酯碳酸酯共聚物树脂的实例包括通过使双官能羧酸与二元酚和碳酸酯反应而制备的那些。所述碳酸酯的实例包括碳酸二芳酯(如碳酸二苯酯)、碳酸亚乙酯等。

[0071] 所述基于环烯烃的聚合物的实例包括降冰片烯聚合物、基于单环烯烃的聚合物、基于环状共轭二烯的聚合物、乙烯基脂环烃聚合物,及它们的氢化物。其具体实例包括APEL(由Mitsui化学公司制造的乙烯-环烯烃共聚物)、ATON(由JSR公司制造的基于降冰片烯的聚合物)和Zeonoa(由Nippon Zeon公司制造的基于降冰片烯的聚合物)。

[0072] 根据一个实施方式,在所述聚合物树脂中,特别地,可以使用聚碳酸酯、聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚酯碳酸酯、聚丙烯和聚烯烃中的至少一种。

[0073] 根据一个实施方式,所述聚合物树脂的数均分子量(Mn)可以为15,000至100,000,例如20,000至80,000或20,000至50,000。在上述范围内,本发明可以提供具有改善的粘度和阻燃性的碳复合材料。

[0074] 根据本发明的碳复合材料包括碳纳米管而不是碳纤维作为主要组分,由此促进碳复合材料的组成之间的网络形成。具体地,如图1所示,碳复合材料中的碳纳米管比碳纤维形成更多的网络,从而减少了表面电阻偏差并表现出均匀的电性质。

[0075] 根据一个实施方式,可以使用平均长度为0.1 μm 至500 μm 的碳纳米管。具体地,例如,可以包括平均长度为1 μm 至300 μm ,例如1 μm 至100 μm ,例如10 μm 至50 μm 的碳纳米管。当所述碳纳米管的平均长度小于0.1 μm 时,可能不容易成型,而当平均长度超过500 μm 时,导热性可能增加。

[0076] 另外,所述碳纳米管的最大长度可以是1000 μm ,并且基于所述碳纳米管的总重量,具有最大长度的碳材料的含量可以不超过20重量%,例如10重量%以下。

[0077] 根据一个实施方式,所述碳纳米管可以具有0.1nm至100nm的平均直径。具体地,例如,可以包含平均直径为0.1nm至50nm,例如1nm至30nm的碳纳米管。当所述碳纳米管的平均直径小于0.1nm时,可以提高导热性的增加率,而当其大于100nm时,分散性可能劣化。

[0078] 所述碳纳米管的最大直径可以是1000nm。基于所述碳纳米管的总重量,具有最大直径的碳纳米管的含量可以不超过10重量份,例如5重量份以下。

[0079] 所述碳纳米管的长径比可以根据下面的等式1计算。

[0080] [等式1]

[0081] 长径比=长度(L)/直径(D)

[0082] 根据一个实施方式,根据等式1的碳纳米管的长径比可以是500至5000。具体地,例如,可以包括长径比为500至3000,例如1000至3000的碳纳米管。

[0083] 必要时,可以切割碳纳米管并控制其长度。在这种情况下,可以使用低温工艺。所述低温工艺可以在0℃以下,例如0℃至-100℃的温度下进行。例如,可以在上述温度范围内进行所述碳纳米管的切割。

[0084] 用于本发明的碳纳米管可以包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管或它们的组合。具体地,所述碳纳米管可以包括由一层构成且直径为约1nm的单壁碳纳米管(SWCNT),由两层构成且直径为约1.4nm至3nm的双壁碳纳米管(DWCNT),以及由多个三层或更多层构成且直径为约5nm至100nm的多壁碳纳米管(MWCNT)。

[0085] 根据一个实施方式,例如,取决于不对称性/手性,所述碳纳米管的形状可以包括选自Z字形、扶手椅和手性结构中的一种或多种。

[0086] 根据Dresselhaus表示法,所述碳纳米管的结构可以根据以下等式2进行分类。

[0087] [等式2]

[0088] $Ch = na_1 + ma_2$

[0089] 在等式2中, a_1 和 a_2 为石墨烯平面单位晶胞的基向量,并且 $n \geq m$ 。

[0090] 在根据Dresselhaus表示法的等式2中,当 $m=0$ 时表示Z字形结构,并且当 $n=m$ 时表示扶手椅结构。否则,其可被定义为具有手性结构的碳纳米管。

[0091] Z字形结构和扶手椅结构的两种结构可以是对称的,而所述手性结构具有蜂窝状六边形沿管轴螺旋排列的结构。

[0092] 根据一个实施方式,例如,所述碳纳米管可以是刚性无规卷曲的形式。所述刚性无规卷曲形式的碳纳米管具有大于热能(kT ,其中 k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度)的有效弯曲模量,使得在所使用的颗粒的膨胀长度内不会发生由热能引起的弹性变形,其可以被定义为其中颗粒的总尺寸(两端之间的距离)与表观分子量的平方根成线性比例的碳纳米管。

[0093] 根据一个实施方式,如果所述碳纳米管的含量过多,则可成型性可能劣化,而如果所述碳纳米管的含量小,则诸如耐久性的物理性质可能降低。因此,其含量可以为0.001重量%至30重量%,例如0.01重量%至20重量%,例如0.1重量%至10重量%。

[0094] 根据一个实施方式,所述磷酸酯衍生物可以包括选自基于磷的、基于氧化磷的以及它们的混合物中的至少一种。例如,所述磷酸酯衍生物可以包括选自三烷基酯、二烷基酯和单烷基酯中的至少一种。此外,与所述磷酸酯衍生物一起,还可以进一步包括选自磷酸三苯酯、三苯基氧化磷和环状苯氧基磷腈(cyclic phenoxy phosphazene)中的至少一种。

[0095] 根据一个实施方式,所述碳纳米管与所述磷酸酯的含量比可以为按重量计在1:3至15的范围内,例如在1:5至10的范围内,以改善所述碳复合材料的物理性质。

[0096] 根据一个实施方式,所述玻璃纤维的平均长度可以在1mm至10mm的范围内,例如在3mm至8mm的范围内,可以改善强度和可成型性而不影响所述碳复合材料中各个组分之间的

混合。

[0097] 根据一个实施方式,根据本发明的碳复合材料可以具有 $1,050\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上的拉伸强度以及 95°C 以上的热变形温度。此外,表面电阻分布的最大值与最小值之比可以是100以下。

[0098] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种用于制造所述碳复合材料的方法,其包括混合以下各组分的步骤

[0099] 聚合物树脂;

[0100] 碳纳米管;

[0101] 玻璃纤维;和

[0102] 磷酸酯衍生物,

[0103] 其中所述碳纳米管具有500至5000的长径比和 550°C 以上的热分解温度。

[0104] 根据一个实施方式,所述制造方法可以进一步包括选自熔融、挤出、成型或它们的组合的步骤,但不限于此。具体地,所述碳复合材料可以在挤出机中熔融、混合和挤出。所述挤出机的类型可以是通常使用的双螺杆挤出机,只要是通用的即可,并不限定于上述类型。

[0105] 根据一个实施方式,所述碳复合材料可以通过例如挤出、注塑、或挤出和注塑成型而应用到要求导电性和阻燃性的产品。只要是现有技术中的常规方法,就可以适当地选择,而限于以上描述。

[0106] 将参考以下实施例(包括对比实施例)来更详细地解释本发明。然而,这些实施例仅用于说明目的,并不意图限制本发明的范围。

[0107] 实施例和对比实施例:碳复合材料的制造

[0108] 用下表1所示的组成制备实施例1至2和对比实施例1至3的碳复合材料。

[0109] 使用来自LG化学株式会社的LUPOY 1300-30作为聚碳酸酯。

[0110] 碳纤维是直径为 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$,长度为6mm以上的短纤维(Zoltek)。

[0111] 本实施例中使用的碳纳米管是在约 900°C 的反应温度下通过化学气相沉积制备的。

[0112] 碳纳米管是在 600°C 至 800°C 的反应温度下,热分解温度为 500°C 以下通过化学气相沉积来制备。

[0113] 碳纤维是长度为6mm的短纤维。

[0114] 使用Owens Corning公司制造的直径 $10\mu\text{m}$ 至 $13\mu\text{m}$,长度6mm的玻璃纤维。

[0115] 使用来自ADEKA公司的BPADP FP-600作为磷酸酯。

[0116] 含量的单位是基于组合物总重量的重量%。

[0117] [表1]

[0118]

		实施例 1	实施例 2	对比实施例 1	对比实施例 2	对比实施例 3
聚碳酸酯的含量		70.5	70	67.5	67	85
碳纤维的含量 (长度: 6mm)		-	-	-	-	10
碳纳米管	含量	1.5	2	1.5	2	-
	长度	20 μm	20 μm	1.5 μm	1.5 μm	-
	直径(nm)	10	10	10	10	-
	热分解温度($^{\circ}\text{C}$)	600以上	600以上	500以下	500以下	-
玻璃纤维的含量 (长度: 6mm)		15	15	15	15	-
磷酸酯的含量		13	13	16	16	5

[0119] 制造实施例:样品的制备

[0120] 将表1所示量的组分加入到双螺杆挤出机 ($L/D=42, \phi=40\text{mm}$) 中,并在将温度曲线升高到 280°C 的同时进行熔融挤出以制备粒料。将所制备的粒料在 280°C 的注塑温度下在平坦曲线的条件下从挤出机中挤出,以制备符合各个实验实施例的规格的产品,包括厚度为 3.2mm ,长度为 12.7mm 和狗骨形状的产品。

[0121] 图3示出了由根据实施例2和对比实施例3的复合材料制成的产品。

[0122] 实验实施例:碳复合材料的表征

[0123] 实验实施例1

[0124] 对于根据实施例和对比实施例的每个产品,通过根据ASTM D638的方法测量拉伸强度。

[0125] 实验实施例2

[0126] 对于根据实施例和对比实施例的每个产品,通过根据ASTM D790的方法测量弯曲强度。

[0127] 实验实施例3

[0128] 对于根据实施例和对比实施例的每个产品,通过根据ASTM D790的方法测量弯曲弹性。

[0129] 实验实施例4

[0130] 对于根据实施例和对比实施例的每个产品,通过根据ASTM D256的方法测量冲击强度。

[0131] 实验实施例5

[0132] 对于根据实施例和对比实施例的每个样品,通过根据ASTM D257的方法测量表面电阻。

[0133] 实验实施例6

[0134] 对于根据实施例和对比实施例的每个样品,通过根据UL(保险商实验室)标准UL V-94(垂直燃烧,V)测试方法的方法测量阻燃特性,然后根据分类标准确定等级。

[0135] 实验实施例7

[0136] 对于根据实施例和对比实施例的每个样品,通过根据ASTM D648的方法测量热变形温度。

[0137] 上述实验实施例的结果如下表2中所示。

[0138] [表2]

[0139]

	实施例 1	实施例 2	对比实施例 1	对比实施例 2	对比实施例 3
拉伸强度 (kg/cm ²)	1,090	1,120	1,080	1,100	1,070
弯曲强度(kg/cm ²)	1,510	1,520	1,550	1,590	1,580
弯曲弹性 (kg/cm ²)	59,000	60,000	61,000	62,000	76,000
冲击强度(kg·cm/cm)	5	5	4	4	4
表面电阻(ohm/sq)	10 ⁷ ~10 ⁸	10 ⁴ ~10 ⁵	10 ⁷ ~10 ⁸	10 ⁴ ~10 ⁵	10 ⁴ ~10 ¹⁰
阻燃特性 (UL V-94)	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
热变形温度 (HDT, °C)	98°C	98°C	90°C	90°C	120°C

[0140] 表2中根据实施例2和对比实施例3的表面电阻分布如图2所示。

[0141] 如表1和2中所示,与碳纳米管具有较低热分解温度的对比实施例1和2相比,在碳纳米管具有较高热分解温度的实施例1和2中,磷酸酯的含量较低,而热变形温度进一步提高了8°C。

[0142] 在对比实施例3的情况下,热变形温度升高,同时磷酸酯的含量低。然而,如图2所示,表面电阻值的分布不均匀,偏差大,最大值与最小值之比为10⁶。

[0143] 另一方面,在实施例1和2中,表面电阻的最大值与最小值之比为10,该比例对比实施例3小10⁵倍。

[0144] 因此,可以确认根据本发明的碳复合材料可以均匀地分布表面电阻并且提高热变形温度。

[0145] 虽然已经详细描述了本发明的具体实施方式,但是本领域技术人员将会理解,这些详细描述仅仅是优选实施方式,而本发明的范围不限于此。因此,本发明的真实范围应由所附权利要求书及其等同物限定。

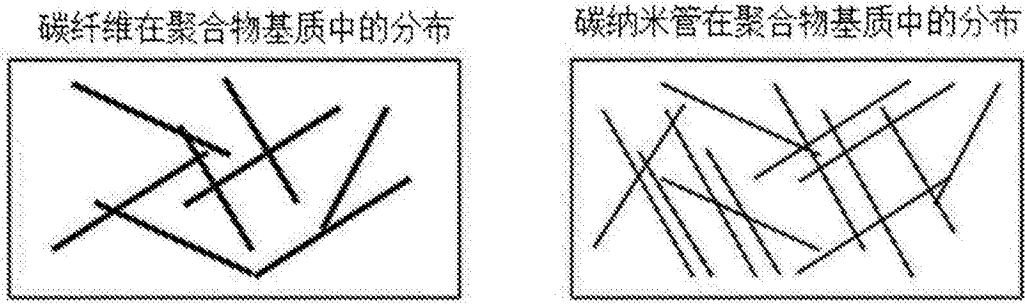


图1

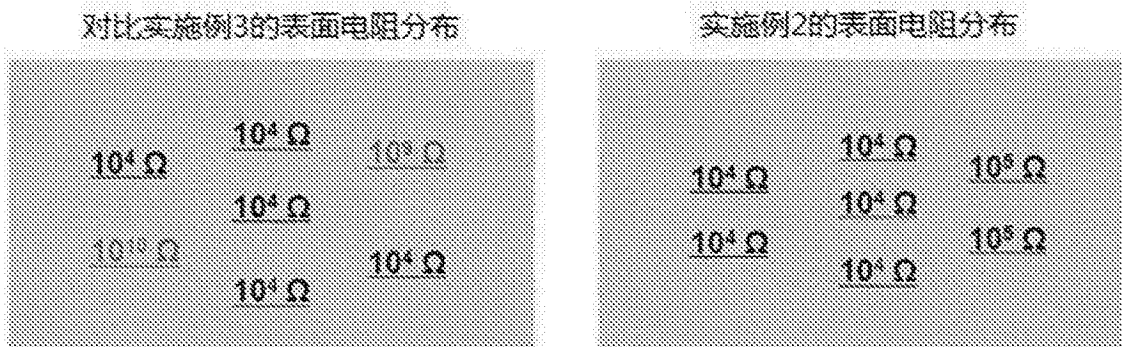


图2

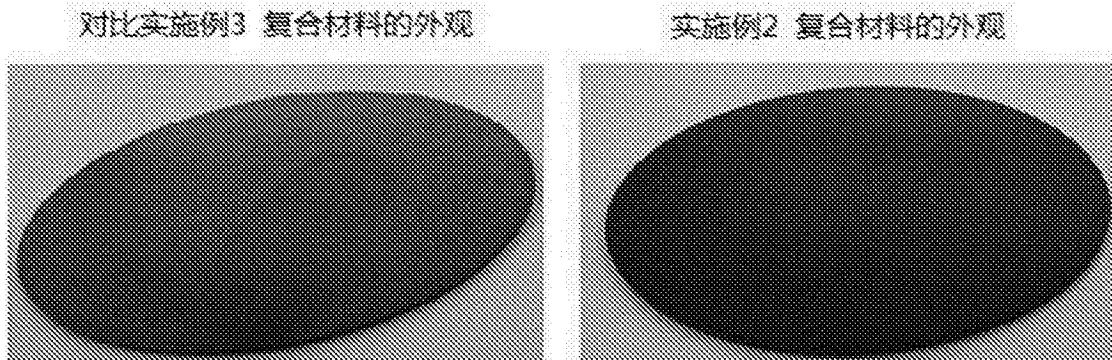


图3